

# 等离子喷涂用纳米结构 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 喂料的制备与性能

宫雪<sup>1</sup>, 刘海洋<sup>2</sup>, 刘赛月<sup>2</sup>, 张晓东<sup>2</sup>, 王铀<sup>2</sup>

(1. 沈阳航空航天大学 航空宇航学院, 沈阳 110136;  
2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 目的 稀土锆酸盐具有低热导率、优异的抗烧结性能和相稳定性, 是下一代热障涂层和环境障涂层的理想材料。通过纳米粉体再造粒技术制备出等离子喷涂用高性能纳米结构球形喂料  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 以满足下一代热障涂层和环境障涂层的需求。**方法** 以  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  粉体为原材料, 采用纳米粉体再造粒技术制备出可等离子喷涂用的纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料。利用 SEM、XRD 研究了固相烧结温度和时间对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量和晶粒尺寸的影响, 分析了纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料在不同纳米粉体再造粒阶段的微观形貌和相组成。同时, 测定了纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料的流动性、松装密度和振实密度。**结果** 纳米粉体再造粒技术可以制备出等离子喷涂用纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料, 喂料内部结构致密, 球形度好, 粒径为 10~50  $\mu\text{m}$ 。在纳米粉体再造粒过程中, 晶粒尺寸会随着烧结温度的升高而增大。在 1 300  $^\circ\text{C}$  烧结 2 h 生成的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量高, 且晶粒尺寸小, 为最优固相烧结工艺。等离子球化处理能有效地改善喂料的流动性。等离子球化处理后的喂料松装密度为 2.09  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 振实密度为 3.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 流动性为 22.3 s/(50 g)。**结论** 采用纳米粉体再造粒技术成功制备出纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料。该喂料颗粒内部结构致密, 外部表面光滑, 球形度好, 适合等离子喷涂, 有望成为下一代热障涂层和环境障涂层。

**关键词:** 纳米结构; 等离子喷涂; 稀土锆酸盐; 环境障涂层; 热障涂层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)10-0353-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.038



扫码查看文章讲解

## Preparation and Characterization of Nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Feedstock for Plasma Spraying

GONG Xue<sup>1</sup>, LIU Hai-yang<sup>2</sup>, LIU Sai-yue<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-dong<sup>2</sup>, WANG You<sup>2</sup>

(1. College of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Department of Materials Science, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

收稿日期: 2021-08-30; 修订日期: 2022-03-15

Received: 2021-08-30; Revised: 2022-03-15

**基金项目:** 国家科技重大专项项目 (2017-VI-0020-0093); 国家自然科学基金青年基金项目 (52001217); 辽宁省博士科研启动基金计划项目 (2021-BS-195); 沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验室开放基金 (SHSYS 202005)

**Fund:** Supported by National Science and Technology Major Project (2017-VI-0020-0093); National Natural Science Foundation of China (52001217); Doctoral Start-up Foundation of Liaoning Province (2021-BS-195); National Defense Key Laboratory Foundation of Shenyang Aerospace University (SHSYS 202005)

**作者简介:** 宫雪 (1987—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为热喷涂、纳米改性。

**Biography:** GONG Xue (1987-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: thermal spray, nano-modification.

**通讯作者:** 王铀 (1954—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂、纳米改性及摩擦磨损。

**Corresponding author:** WANG You (1954-), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermal spray, nano-modification, friction and wear.

**引文格式:** 宫雪, 刘海洋, 刘赛月, 等. 等离子喷涂用纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料的制备与性能[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 353-360.

GONG Xue, LIU Hai-yang, LIU Sai-yue, et al. Preparation and Characterization of Nanostructured  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Feedstock for Plasma Spraying[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 353-360.

**ABSTRACT:** It is an advanced surface modification technology to prepared environmental barrier coating (EBC) by plasma spraying, which can improve the corrosion resistance of SiC<sub>f</sub>/SiC composite materials. However, the corrosion resistance of Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) for the EBC coating was not well solved at present. Rare earth zirconates are ideal materials for next generation thermal barrier coatings and environmental barrier coatings because of their low thermal conductivity, excellent sinterability and phase stability. This work aims to prepare high-performance nanostructured Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks with nanopowder regranulation technology to meet the needs of the next generation of thermal and environmental barrier coatings.

The Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> with the average particle size of 50 nm were used to prepare the Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks. In order to make full use of nano effect, the nanoparticles must be reconstituted to the agglomerates by nanopowder regranulation technology. Nanopowder regranulation technology includes ball milling, spray drying, sintering and plasma treatment. The slurries which composed of 298 g Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 202 g ZrO<sub>2</sub>, 1 000 g deionized water and 2.5 g PVA were ball milled for 24 h. The prepared slurries were spray dried in a YC-018 spraying dryer to obtain the agglomerates and then sintered. The agglomerates were sintered in the heat treatment furnace at 1 200 °C, 1 300 °C, 1 400 °C, 1 500 °C for 2 h, 4 h, and 6 h, respectively. In order to improve the density and mobility of the feedstocks, the agglomerates were plasma treated by Mecto 9MC spraying system. The plasma flame caused the agglomerates surface to melt rapidly and form droplets, which are then rinsed into deionized water to cool quickly and form spherical solid particles. Plasma treatment slurries were dried in a 120 °C dryer and screened through a 150-mesh sieve to obtain Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks. The microstructure, morphology, and chemical composition of the feedstocks were observed by a Quanta 200FEG scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). The phases of the feedstocks were identified by X-ray diffraction analysis (XRD) with Cu K $\alpha$  radiation.

The results show that the nanostructure Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks can be prepared by nanopowder regranulation technology. The feedstocks have the dense structure and good sphericity. The particle size of feedstocks is 10~50  $\mu$ m. In the process of nanopowder regranulation technology, the grain size increases with the increase of sintering temperature. The optimal sintering parameters for Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks are sintered at 1 300 °C for 2 hours. Compared with the other sintering parameters, the content of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> after sintering at 1 300 °C for 2 hours is highest and the grain size is smallest. Plasma treatment can improve the flowability of feedstocks effectively. After plasma treatment, the apparent density is 2.09 g/cm<sup>3</sup>, the tap density is 3.26 g/cm<sup>3</sup>, and the flowability is 22.3 s/(50 g). The hausner ratio is 1.19 which indicated the feedstocks is in a free flow state. The Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstocks show good flowability.

Nanostructured Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powder feedstocks are successfully prepared by the nanopowder regranulation technology. The feedstocks have dense internal structure, smooth external surface and good spherical shape. It is suitable for plasma spraying and expected to become the next generation of TBC and EBC.

**KEY WORDS:** nanostructure; plasma spraying; rare earth zirconate; EBC; TBC

目前,中国飞机发动机的“心脏病”仍然是制约其发展的瓶颈问题。“心脏病”是指飞机发动机在高温下的热失效、热腐蚀、钙镁铝硅石(Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate, CMAS)腐蚀等问题。寻找新的材料和方法来解决飞机发动机的“心脏病”问题已经成为科研工作者共同努力的方向。与镍基高温合金相比,陶瓷基复合材料,特别是连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC)具有密度低、比强度高、抗氧化、耐烧蚀、耐高温、可靠性高等优点,被视为高性能航空发动机热端部件的理想材料,具有巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。在无水汽产生的高温环境中, SiC<sub>f</sub>/SiC 表面会生成具有保护性的 SiO<sub>2</sub> 层,这是其展现出优异的高温抗氧化性能的原因<sup>[4-5]</sup>。然而,当陶瓷基复合材料在发动机中使用时,燃烧环境中存在 10% 的水蒸气,在这种环境条件下长期服役的 SiC<sub>f</sub>/

SiC 部件会受到高温水氧腐蚀,导致表面的 SiO<sub>2</sub> 层在高压、高温和高速燃气冲刷下迅速挥发,材料最终因腐蚀而失效<sup>[6-7]</sup>。

为了改善 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的耐腐蚀性能,研究者们尝试在复合材料表面涂敷或沉积环境障涂层(Environmental Barrier Coating, EBC),该涂层能够阻止或减小发动机服役环境对高温结构材料性能的影响,提高陶瓷基复合材料的表面稳定性,延长发动机高温部件的使用寿命。第一代环境障涂层常采用莫来石涂层<sup>[8-9]</sup>。NASA-Glenn<sup>[10-11]</sup>在莫来石基础上添加了 YSZ 面层,进一步提高了对基体的保护。然而 YSZ 的热膨胀系数约为 SiC 或莫来石的 2 倍,长期热循环下容易产生热应力从而导致裂纹。第二代环境障涂层用 BSAS (1-xBaO-xSrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>, 0≤x≤1)代替了 YSZ 层,即 Si/莫来石/BSAS 多层结构涂层体系,

该体系降低了基体与涂层之间热膨胀系数的不匹配, 避免了裂纹的产生<sup>[12-13]</sup>。然而, BSAS 在超过 1 300 ℃ 时会与 Si 黏结层反应, 生成低熔点玻璃相。同时, 在水蒸气环境中 BSAS 会大量挥发而损耗, 从而导致整个涂层体系过早失效<sup>[14-15]</sup>。第三代环境障涂层体系由 Si 黏结层、莫来石中间层和稀土硅酸盐面层组成<sup>[16-17]</sup>。稀土硅酸盐在 1 500 ℃ 下的抗水蒸气腐蚀能力远优于 BSAS, 有望成为最新一代的环境障涂层材料。

然而, 现有的环境障涂层主要解决的是抗氧化和水氧腐蚀问题。在高温服役条件下, 环境障涂层面临的 CMAS 腐蚀问题没有得到很好的解决。当工作温度达到 CMAS 的熔点时, EBC 面层材料受到 CMAS 腐蚀的问题成为研究重点。稀土锆酸盐材料具有低热导率、高使用温度以及良好的高温相稳定性等优点, 具有优异的抗 CMAS 腐蚀性能<sup>[18-21]</sup>。若在第三代环境障涂层的基础上添加稀土锆酸盐涂层, 有望进一步提高环境障涂层的抗 CMAS 腐蚀性。此外, 稀土锆酸盐能在 1 200 ℃ 以上取代 YSZ 层, 是被看好的制备热障涂层 (TBC) 新型材料之一。

目前, 常规喷雾干燥法制备的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体流动性差、松装密度低, 由此制备出的涂层组织疏松、力学性能与热性能均不佳。因此, 改善稀土锆酸盐喷涂粉体的特性是实现其涂层工程化应用的前提。现在市面上仅有美科生产的商用非纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末喂料, 但不外卖, 仅供给西门子用于燃气轮机。也就是说, 目前还无法购买到可喷涂的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末喂料。而大量研究表明纳米结构热喷涂喂料制备的涂层性能远远优于微米结构热喷涂喂料制备的涂层<sup>[22-25]</sup>。所以针对这一问题, 本文以纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  为原料, 采用纳米粉体再造粒技术制备纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料。试验结合 SEM 和 XRD 探讨了固相烧结关键因素对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量和晶粒尺寸的影响, 分析了纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料在不同纳米粉体再造粒阶段的微观形貌和相组成, 并测定了喂料的流动性、松装密度和振实密度, 本研究对推进稀土锆酸盐 EBC 和 TBC 在航空发动机上的实际应用具有重要意义。

## 1 试验

采用平均粒度约 50 nm 的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  (宁波金雷纳米科技股份有限公司) 作为原料, 通过纳米粉体再造粒技术制备球形  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料。纳米粉末具有质量轻、易漂浮的特点, 无法直接用于热喷涂, 因此必须对其进行纳米粉体再造粒处理, 形成具有微米尺寸、纳米结构的团聚体, 即所谓的喂料。纳米粉体再造粒技术包括球磨制浆、喷雾干燥、固相烧结和等离子球化处理等过程。制备喂料时, 首先将 298 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、202 g  $\text{ZrO}_2$ 、1 000 g 去离子水、1 500 g 磨球等放入球磨机进行球磨 20 h, 然后加入 2.5 g PVA 继

续球磨 4 h, 均匀混合后得到浆料。将制备的浆料放入 YC-018 试验喷雾干燥器进行喷雾干燥得到团聚体, 并进一步进行固相烧结, 该过程在最终进料阶段和晶粒尺寸中起主要作用。固相烧结的温度和时间是影响纳米粉体合成的 2 个重要工艺参数。试验采用分步加热工艺将团聚粉末在 1 200、1 300、1 400、1 500 ℃ 下分别保温 2、4、6 h。升温速率均为 10 ℃/min, 冷却方式为随炉冷却。烧结工艺曲线如图 1 所示。为了提升喂料的致密度和流动性, 采用 Mecto 9MC 喷涂系统对粉体进行等离子球化处理。在等离子球化处理过程中, 等离子火焰的瞬时超高温导致粉末表面迅速熔化并形成液滴, 然后将液滴冲洗到去离子水中, 迅速冷却并固化形成球形固体颗粒, 以改善固相烧结粉末的球形度。经等离子球化处理的悬浮液在 120 ℃ 的烤箱中干燥, 并通过 150 目筛网过筛最终获得  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料。等离子球化处理参数如表 1 所示。

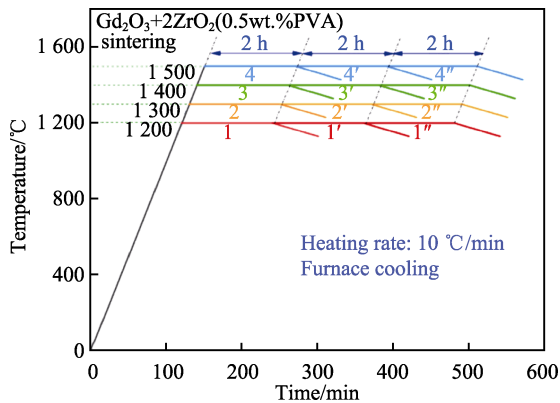


图 1 纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+2\text{ZrO}_2$  (0.5%PVA) 粉体烧结工艺曲线

Fig.1 Sintering curve of nanostructured  $\text{Gd}_2\text{O}_3+2\text{ZrO}_2$  (0.5wt.%PVA)

表 1 等离子球化处理工艺参数  
Tab.1 Parameters of plasma treatment

| Parameters                          | Values |
|-------------------------------------|--------|
| Voltage/V                           | 55     |
| Current/A                           | 550    |
| Flow of Ar/ SCFH                    | 65     |
| Feed rate/(g·min <sup>-1</sup> )    | 100    |
| Spraying rate/(mm·s <sup>-1</sup> ) | 30     |

采用霍尔流速法测试了粉体喂料的流动性。霍尔流速计漏斗孔径为 2.5 mm, 试验中先把漏斗底部的小孔堵住, 将 50 g 待测粉末倒进漏斗中, 在测量时松开小孔并立即计时, 漏斗中全部粉末流出所用时间为  $t$ , 则  $t/(50\text{ g})$  为粉末的流动性。试验重复 3 次, 取平均值为粉末流动性。粉体喂料的振实密度和松装密度与其流动性密切相关。根据 GB1482—1984 对粉体喂料的松装密度和振实密度进行了测量。采用扫描电子显微镜分析了原始粉体与粉体喂料的形貌。在制备

粉末截面形貌金相试样时,将少量粉末撒在镶样模具的底部,轻轻摇动模具使其分散,环氧树脂缓慢倒入模具中,静置固化 24 h 后进行预磨、抛光。为提高试样导电性,在使用扫描电子显微镜观察前,在制备好的金相试样表面进行喷金处理。采用 X 射线衍射仪检测了原始粉体与粉体喂料的相组成。试验采用 Cu 靶,入射波长为 0.154 18 nm,扫面范围为  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为  $4(^{\circ})/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原始粉和粉体喂料的形貌与相组成

图 2 为纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  原料的表面形貌。由图可知,纳米粉体粒度为纳米级,但粉体团聚严重,球形度很差。因此,这种纳米粉末不能直接用作可喷涂粉体喂料,只能用作进一步造粒的原料。

图 3 为纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  原料的 XRD 图谱。由图可知,原料粉体分别由  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  相组成。根据 XRD 图谱计算粉体晶粒尺寸,可以得出  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  平均晶粒的尺寸为 36 nm,  $\text{ZrO}_2$  平均晶粒尺寸为 34 nm,符合原材料的平均粒度尺寸范围。

将上述原始粉末进行球磨制浆、喷雾造粒,得到混合后的  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  粉末,粉末的 SEM 形貌如图 4 所示。由图 4a 可以看出,造粒后的粉体颗粒尺寸大致为几微米到几十微米,平均为  $20\text{ }\mu\text{m}$  左右,球形度良好。图 4b 为单个粉体颗粒放大后的表面形貌。粉体颗粒表面较为光滑,少许部分凸起或凹坑,表面近乎球面,没有大幅度的起伏。图 4c 为  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  团聚粉体的截面形貌。可以看出,团聚体内部无明显孔洞和空心球,截面形貌为规则的圆形,进一步表明喷雾造粒后的  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  混合粉体的球形度良好。

固相烧结是能否由纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  合成纳米  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的关键过程,温度过低则得不到纳米  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  或含量过低,温度过高则难以保持纳米尺寸晶粒。通过试验研究烧结温度和时间对纳米体合成的影响。图 5 为不同温度下保温 2 h 后纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+2\text{ZrO}_2$  (0.5%PVA) 粉体的 XRD 图谱。由图 5b 可以看出,当温度达到  $1200^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的衍射峰强度明显降低,并且各个衍射峰都不同程度地向右偏移,这表明  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  开始固溶。材料发生固溶时,一种离子会进入另一种离子的晶胞,此时必然会引起对方晶格常数的变化,而晶格常数的变化会引起晶面间距的变化。根据布拉格公式可知,晶面间距的变化导致衍射

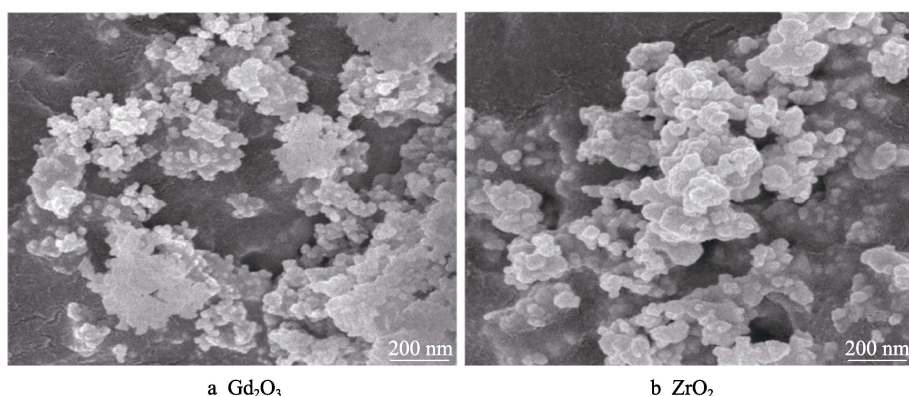


图 2 原始粉末的表面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of the original powder

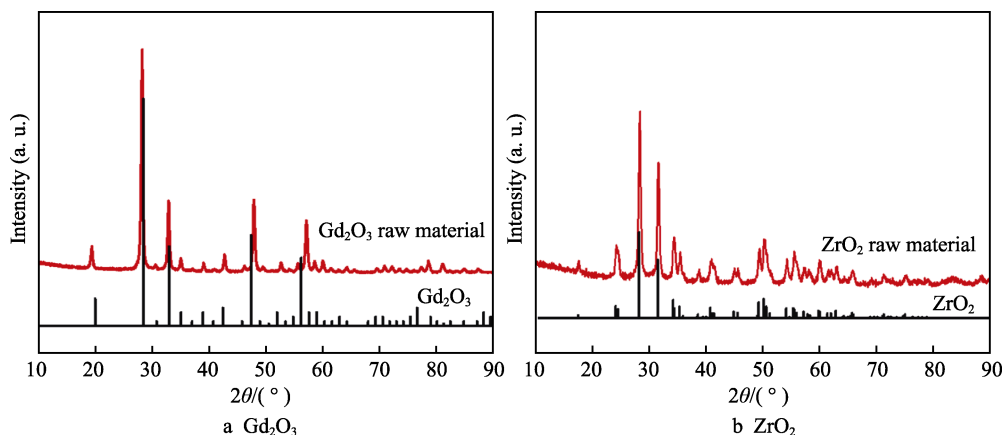


图 3 原始粉末的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of the original powder



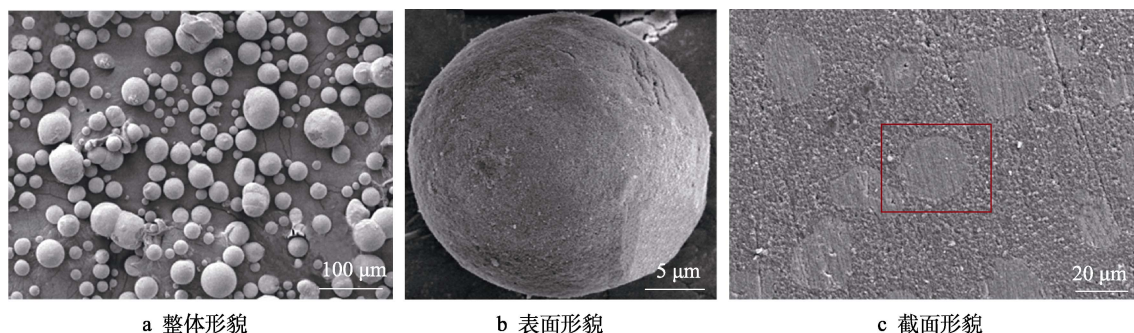
图 4 喷雾干燥后纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  粉体的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of nanostructured  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  powder after spray drying: a) overall morphology; b) surface morphology; c) cross-section morphology

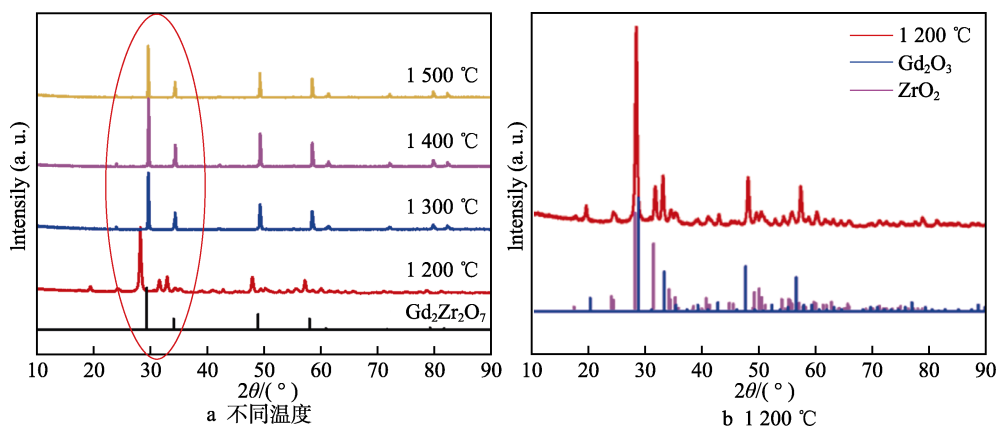
图 5 纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  粉体在不同温度下保温 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of nanostructured  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  powder after heating 2 h at different temperatures (a) and 1 200 °C (b)

角的变化。1 200 °C 时, 生成的物相主要为  $\text{Gd}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ , 以及还未反应的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ , 但是  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量微乎其微。从图 5a 可以看出, 当温度达到 1 300 °C 时,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰已经消失,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相的超晶格峰强度达到最大, 这表明在 1 300 °C 下已经能很好地形成  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; 继续升温, 从衍射峰可以明显地看出  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量几乎不再增加, 并且温度过高会导致纳米晶粒尺寸的变化。根据 Debye-Scherrer 公式, 采用  $2\theta=28^\circ\sim 35^\circ$  范围内衍射峰的相对强度对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料的晶粒尺寸进行估算, 计算公式为:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中:  $D$  为晶粒尺寸, nm;  $K$  为常数, 取 0.89;  $\lambda$  为所用 X 射线波长, 铜靶  $\text{K}\alpha_1$  射线,  $\lambda=0.15418$  nm;  $\beta$  为衍射峰半高宽, rad;  $\theta$  为衍射角 ( $2\theta$ ) 的一半, ( $^\circ$ )。

计算结果表明, 烧结温度为 1 300、1 400、1 500 °C 时, 粉体颗粒的晶粒尺寸分别为 104.9、117.6、120.5 nm。随着烧结温度的升高,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶粒尺寸逐渐增大, 即晶粒会随着温度的升高而长大。因此, 在烧结时间相同的情况下, 烧结温度为 1 300 °C 时, 烧结生成的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量高, 且晶粒尺寸小, 为最佳固相烧结温度。此外, 在不同温度下的 XRD 图谱中均未发现 PVA

相, 这表明黏接剂在 1 200 °C 以上的高温烧结过程中已经挥发。

图 6 为 1 300 °C 下保温不同时间后纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  (0.5%PVA) 粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 保温时间对生成  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量几乎没有影响。图谱中检测不到其他物相, 因此不同保温时间下生成  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量都在 95% 以上。根据图 6b 中  $2\theta=28^\circ\sim 35^\circ$  的范围内衍射峰估算了不同保温时间下  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的晶粒尺寸, 计算结果表明 2、4、6 h 后晶粒尺寸分别为 104.9、95.4、108.3 nm。因此, 1 300 °C 下保温 4 h 的晶粒尺寸最小。但后续等离子处理还会对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体的晶粒尺寸产生影响, 且从低能耗、省时间的角度考虑, 最佳固相烧结保温时间选取 2 h。

图 7 为最佳烧结工艺参数 (1 300 °C/2 h) 下粉体的 SEM 形貌。从图 7a 可以看出, 烧结后, 尽管部分团聚颗粒仍近似球形, 但大量粉末之间发生了明显的黏连, 总体球形度较差, 平均粒径大于 10  $\mu\text{m}$ 。图 7b 为单个粉体颗粒放大后的表面形貌。从图 7b 中可以看出, 单个粉体颗粒上黏有细碎的块状粉体, 这可能是烧结后对粉体进行研磨所致。此外, 由烧结后粉体的截面形貌可以看出颗粒内部致密, 无明显孔隙, 但形状大多不再是球形, 表明粉体球形度差。与喷雾

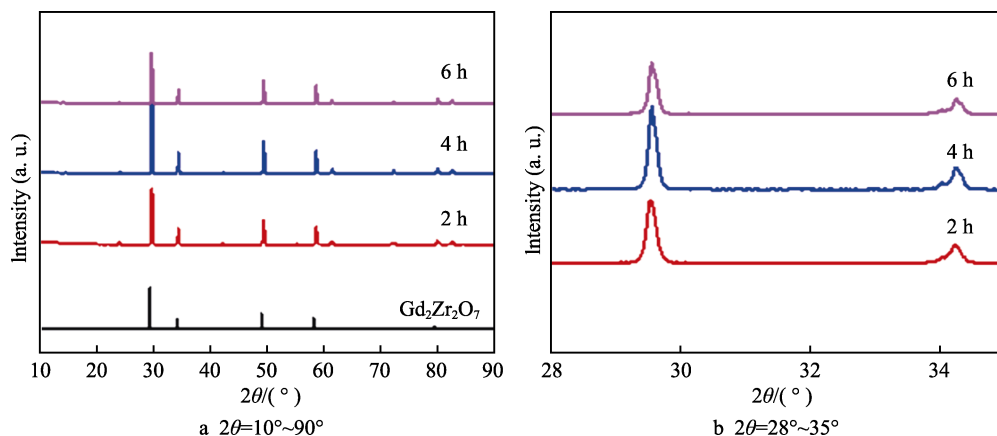


图6 纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  粉体 1300 °C 下保温不同时间后的 XRD 图谱  
Fig.6 XRD patterns of nanostructured  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  powder after heating for different time

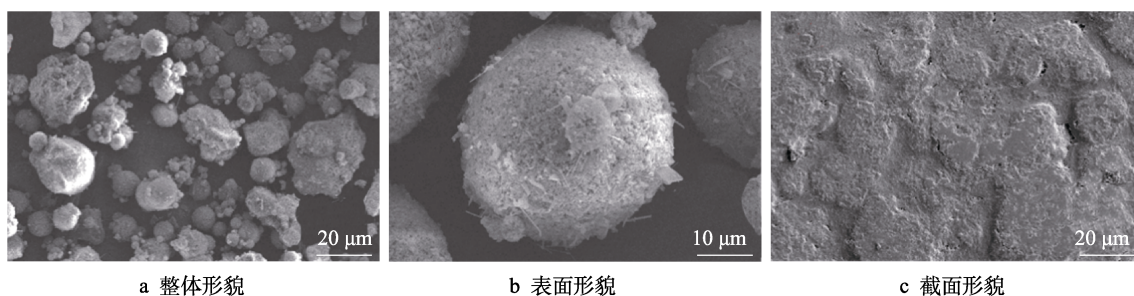


图7  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  烧结后粉体的 SEM 形貌  
Fig.7 SEM morphologies of nanostructured  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  powder after solid-phase sintering:  
a) overall morphology; b) surface morphology; c) cross- section morphology

造粒后的团聚粉末相比, 烧结后粉末的球形度差得多, 但颗粒尺寸更小, 致密度仍然很高。烧结后粉末的粒度仍相对接近于喷雾造粒后粉末的粒度, 也就是说造粒仍然对烧结后粉末的粒度具有决定性的影响。

为了提升粉体喂料的致密度和流动性, 对固相烧结后的粉体进行了等离子球化处理。图8为等离子球化处理后  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体的 XRD 图谱。由图8可知, 等离子球化处理后的粉体物相没有发生变化, 仍然为  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相, 其纯度也保持在 95% 以上。利用 Debye-

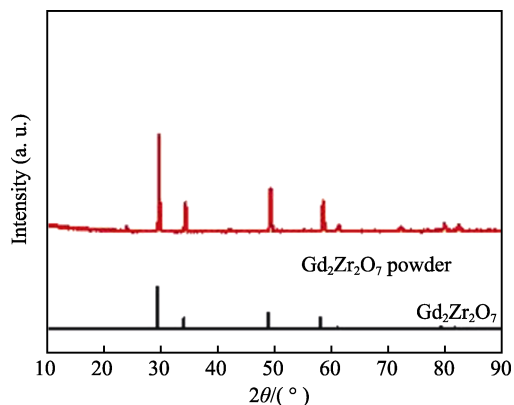


图8 等离子球化处理后  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体的 XRD 图谱  
Fig.8 XRD pattern of  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  powder after plasma treatment

Scherrer 公式计算晶粒尺寸后, 获得等离子球化处理后粉体喂料的平均晶粒尺寸为 87.8 nm。由以上分析可知, 最佳固相烧结工艺参数下的粉体晶粒尺寸为 104.9 nm, 而等离子球化处理过程中高温熔融液滴快速地冲洗到去离子水中, 其快速凝固的过程能够有效地减小粉体的晶粒尺寸, 可使  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的晶粒尺寸控制在 100 nm 以下。

图9为等离子球化处理后  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体的 SEM 形貌。图9a表明等离子球化处理后粉体喂料的尺寸明显减小, 粒径为 10~50 μm, 且粉末的球形度得到了很大的改善。相对而言, 小颗粒球形度很好, 而大颗粒的球形度相对较差。这是因为在等离子球化工艺条件相同的情况下, 小颗粒熔化得更充分, 基本相当于液滴, 与去离子水降温凝固后球形度更好; 而大颗粒只有表面熔化, 所以会保持它原来的大体形状。将粉体颗粒表面进行放大(图9b), 可以发现无论是大颗粒还是小颗粒, 表面都十分光滑, 看不到喷雾造粒后粉体表面的凸起或凹坑, 也看不到固相烧结后粉体表面的细碎块体。从等离子球化处理后的粉体的截面形貌(图9c)可以看出, 颗粒内部相当致密, 无明显孔隙, 外形也是规则的圆形, 这说明等离子球化处理过程中一部分团聚体得到了充分球化, 致密度、球形度都得到了极大程度的提高。



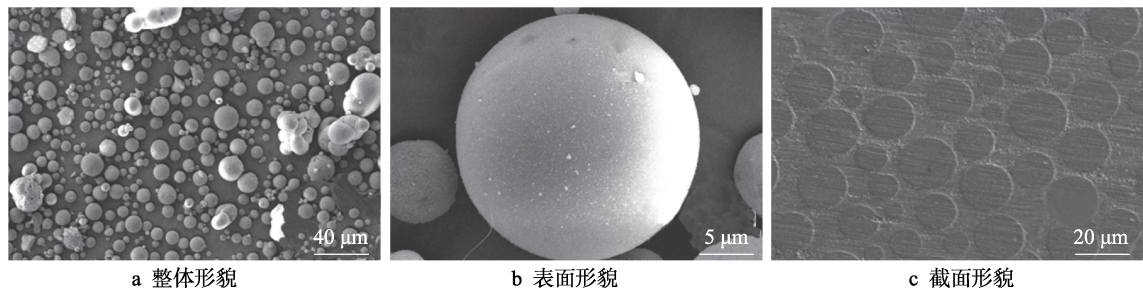


图 9 等离子球化处理后  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体的 SEM 形貌  
Fig.9 SEM morphologies of  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  powder after plasma treatment: a) overall morphology;  
b) surface morphology; c) cross- section morphology

2.2 粉体喂料的物理性能

纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料的松装密度、振实密度、流动性以及 Hausner 比如表 2 所示。由表 2 可知, 纳米粉体再造粒技术制备的粉体喂料松装密度高、振实密度高、流动性好。粉体喂料能以特定的速度连续不断地流入等离子体喷枪是其可喷涂的前提条件, 而粉末的流动性是影响可喷涂性的关键因素之一。流动性与粉末形貌、粒度分布及松装密度相关。一般来说, 在相同粒径分布条件下, 粉末结构越致密, 松装密度就越高, 其流动性也就越好。对于粉体的流动性, 还可以通过 Hausner 比 (即粉体的振实密度与松装密度比) 来判断其流动状态。当粉末的 Hausner 比为 1~1.25 时, 粉末处于自由流状态; 当粉末的 Hausner 比大于 1.4 时, 粉末处于非自由流状态, 即无流动性<sup>[26]</sup>。由表 2 中的数据可知, 在纳米粉体再造粒技术的不同阶段, 粉体的松装密度、振实密度和流动性是不同的。在喷雾造粒阶段,  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  团聚体的流动性仅为 288.5 s/(50 g), Hausner 比为 2, 这说明喷雾造粒阶段粉末的流动性差, 处于非自由流状态。此外, 喷雾造粒阶段粉末未形成  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相, 不能作为  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料。固相烧结后,  $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  团聚体反应生成了  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末, 其松装密度为 2.04 g/cm<sup>3</sup>, 流动性为 58.1 s/(50 g), Hausner 比为 1.19。固相烧结明显改善了粉末的流动性, 此时粉末处于自由流状态。固相烧结处理后的纳米粉末可以作为喷涂喂料用于热喷涂, 但是由于其流动性相对较差, 在喷涂中的沉积效率会很低。然而, 对烧结的纳米团聚体进行等离子球化处理后, 其流动性得到了根本性改变。等离子球化处理后, 纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂

料的流动性为 22.3 s/(50 g), Hausner 比为 1.10, 粉末具有良好的流动性。流动性好的喂料制备出的涂层致密度高、均匀性好, 有利于提高涂层的沉积率和力学性能。

3 结论

- 1) 采用纳米粉体再造粒技术成功制备出纳米结构  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料。 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料颗粒内部结构致密, 无明显孔隙; 颗粒外部表面光滑, 球形度好, 粒径为 10~50 μm, 适合等离子喷涂。
- 2) 固相烧结温度对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量和晶粒尺寸有很大影响。 $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  团聚体在 1 200 ℃ 下烧结发生固溶, 几乎检测不到  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。1 300 ℃ 以上  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量能达到 95% 以上。但是随着烧结温度的升高,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的含量和晶粒尺寸逐渐增大。而烧结时间对粉体喂料的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量影响不大。在 1 300 ℃ 烧结 2 h 是制备  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  喂料的最优固相烧结工艺。
- 3) 等离子球化处理能有效地改善  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料的致密度和球形度。等离子球化处理后,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉体喂料的松装密度为 2.09 g/cm<sup>3</sup>, 振实密度为 3.26 g/cm<sup>3</sup>, 流动性为 22.3 s/(50 g)。

参考文献:

[1] REN Zhao-wen, ZHOU Wan-cheng, QING Yu-chang, et al. Improved Mechanical and Microwave Absorption Properties of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  Composites with  $\text{SiO}_2$  Filler[J]. Ceramics International, 2021, 47(10): 14455-14463.

[2] WANG Xiu-lei, GAO Xiao-dong, ZHANG Zheng-he, et al. Advances in Modifications and High-Temperature Applications of Silicon Carbide Ceramic Matrix Composites in Aerospace: A Focused Review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4671-4688.

[3] HEREDIA F E, HE M Y, EVANS A G. Mechanical Performance of Ceramic Matrix Composite I-Beams[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(12): 1157-1167.

[4] WANG Lian-yi, LUO Rui-ying, CUI Guang-yuan, et al.

表 2 粉体的物理性能  
Tab.2 Physical characterizations of the powders

| Powder   | Spray drying | Solid-phase sintering | Plasma treatment |
|--|--------------|-----------------------|------------------|
| Flowability/(s·50 <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 288.5        | 58.1                  | 22.3             |
| Apparent density/(g·cm <sup>-3</sup> )             | 0.63         | 2.04                  | 2.94             |
| Tap density/(g·cm <sup>-3</sup> )                  | 1.12         | 2.43                  | 3.26             |
| Hausner ratio                                      | 2            | 1.19                  | 1.10             |

- Oxidation Resistance of SiC<sub>f</sub>/SiC Composites with a PyC/SiC Multilayer Interface at 500 °C to 1 100 °C[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108522.
- [5] 马壮, 张学勤, 刘玲. 环境障涂层的发展瓶颈及应对措施[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 99-114.
- MA Zhuang, ZHANG Xue-qin, LIU Ling. Restrictions and Corresponding Solutions of Environmental Barrier Coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 99-114.
- [6] PLYASUNOV A V, ZYUBIN A S, ZYUBINA T S. Thermodynamic Properties of Si(OH)<sub>4</sub>(g) Based on Combined Experimental and Quantum Chemistry Data[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(11): 4921-4926.
- [7] OPILA E J. Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1238-1248.
- [8] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 705-710.
- [9] PRICE J R, VAN ROODE M, STALA C. Ceramic Oxide-Coated Silicon Carbide for High Temperature Corrosive Environments[J]. Key Engineering Materials, 1992, 72-74: 71-84.
- [10] LEE K N. Key Durability Issues with Mullite-Based Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000, 122(4): 632-636.
- [11] LEE K N, MILLER R A. Development and Environmental Durability of Mullite and Mullite/YSZ Dual Layer Coatings for SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87: 142-148.
- [12] LEE K N. Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 1-7.
- [13] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1299-1306.
- [14] KIMMEL J, MIRIYALA N, PRICE J, et al. Evaluation of CFCC Liners with EBC after Field Testing in a Gas Turbine[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15): 2769-2775.
- [15] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 等. BSAS 环境障涂层抗水蒸汽性及其失效机理[J]. 失效分析与预防, 2011, 6(1): 44-49.
- HE Shi-mei, MU Ren-de, LU Feng, et al. Vapor Resistance and Failure Mechanism of BSAS Environment Barrier Coatings[J]. Failure Analysis and Prevention, 2011, 6(1): 44-49.
- [16] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.
- [17] JIANG Feng-rui, CHENG Lai-fei, WANG Yi-guang. Hot Corrosion of RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> with Different Cation Substitution under Calcium-Magnesium-Aluminosilicate Attack[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 9019-9023.
- [18] PAN Wei, PHILLPOT S R, WAN Chun-lei, et al. Low Thermal Conductivity Oxides[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 917-922.
- [19] XU Qiang, PAN Wei, WANG Jing-dong, et al. Preparation and Characterisation of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramic by Spark Plasma Sintering[J]. Key Engineering Materials, 2007, 280-283: 1507-1510.
- [20] REN Xiao-rui, WAN Chun-lei, ZHAO Meng, et al. Mechanical and Thermal Properties of Fine-Grained Quasi-Eutectoid (La<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(11): 3145-3154.
- [21] 王铀, 王亮. 新型锆酸盐基热障涂层材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 8-18.
- WANG You, WANG Liang. Research Progress of New Types of Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 8-18.
- [22] 胡长均, 王铀, 吴朝军. 热喷涂纳米结构热障涂层的最新研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(11): 53-57.
- HU Chang-jun, WANG You, WU Chao-jun. Current Research on Thermal Spraying Nanostructured Thermal Barrier Coatings[J]. Metal Hotworking Technology, 2007, 36(11): 53-57.
- [23] 李长青, 马世宁, 刘谦. 热喷涂纳米结构涂层技术的研究进展[J]. 材料保护, 2004, 37(5): 31-34, 66.
- LI Chang-qing, MA Shi-ning, LIU Qian. Nanostructured Coatings Fabricated by Thermal Spray[J]. Materials Protection, 2004, 37(5): 31-34, 66.
- [24] WANG W Q, SHA C K, SUN D Q, et al. Microstructural Feature, Thermal Shock Resistance and Isothermal Oxidation Resistance of Nanostructured Zirconia Coating[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 424(1-2): 1-5.
- [25] 周飞飞, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂用纳米结构 T' 相 8YSZ 球形喂料及应用展望[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 37-42.
- ZHOU Fei-fei, LIU Min, DENG Chun-ming, et al. Nanostructured T' Phase 8YSZ Spherical Feedstocks for Plasma Spraying and Application Prospects[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 37-42.
- [26] DAGGUPATI V N, NATERER G F, GABRIEL K S, et al. Effects of Atomization Conditions and Flow Rates on Spray Drying for Cupric Chloride Particle Formation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 11353-11359.

责任编辑: 万长清